

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-047883

(43)Date of publication of application : 14.04.1979

---

(51)Int.Cl.

C09K 11/28

// G01T 1/11

---

(21)Application number : 52-114082 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC  
IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.09.1977 (72)Inventor : TAKENAGA MUTSUO  
YAMAMOTO OSAMU  
YAMASHITA TADAOKI

---

## (54) THERMOLUMINESCENCE MATERIAL

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled material with good radiation sensitivity thermoluminescence emission spectrum of which is in a near ultravioletWgreen region, by adding Cu as an activator to a base material consisting of Li<sub>2</sub>O and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

CONSTITUTION: Li<sub>2</sub>O. 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a small amt. of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>, and a small amt. of Cu powder, CuO or CuCl<sub>2</sub> are melted in a platinum crucible at around 950°C for 5W100min to obtain a thermoluminescence material contg. 0.002W1% of Cu as an axtivator to Li<sub>2</sub>O. (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (2<x≤3). This material is more than four times as high as conventional Li<sub>2</sub>O.2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Mn in radiation sensitivity and can attain 10 mR as radiation detecting sensitivity limit, exceeding the sensitivity limit of a conventional film badge

## ⑫公開特許公報(A)

昭54—47883

⑬Int. Cl.<sup>2</sup>

C 09 K 11/28 //

G 01 T 1/11

識別記号

⑭日本分類

13(9) C 114.4

111 J 14

庁内整理番号

7003—4H

7156—2G

⑮公開 昭和54年(1979)4月14日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

## ⑯熱ルミネッセンス材料

⑰特 願 昭52—114082

⑱出 願 昭52(1977)9月22日

⑲発 明 者 竹永睦生

門真市大字門真1006番地 松下

電器産業株式会社内

同 山本理

⑳発 明 者 山下忠興

門真市大字門真1006番地 松下

電器産業株式会社内

㉑出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地

㉒代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

## 明 細 書

## 1、発明の名称

熱ルミネッセンス材料

## 2、特許請求の範囲

(1) 酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) と酸化ほう素 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) からなる母材料  $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x$  ( $2 < x \leq 3$ ) に、活性化剤として少なくとも銅 (Cu) を添加してなる熱ルミネッセンス材料。

(2) 特許請求の範囲第1項記載の熱ルミネッセンス材料において、酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) と酸化ほう素 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) からなる母材料  $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x$  ( $2 < x \leq 3$ ) に、活性化剤として0.002~1.0wt% の銅 (Cu) を添加してなる熱ルミネッセンス材料。

(3) 特許請求の範囲第1項記載の熱ルミネッセンス材料において、酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) と酸化ほう素 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) からなる母材料  $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x$  ( $2 < x \leq 3$ ) に、活性化剤として銅 (Cu) 及び銀 (Ag) を添加してなる熱ルミネッセンス材料。

(4) 特許請求の範囲第3項記載の熱ルミネッセンス材料において、酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) と酸化ほう素 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) からなる母材料  $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x$  ( $2 < x \leq 3$ ) に、活性化剤として0.002~1.0wt% の銅 (Cu) 及び銀 (Ag) を添加してなる熱ルミネッセンス材料。

う素 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) からなる母材料  $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x$  ( $2 < x \leq 3$ ) に、活性化剤として0.002~1.0wt% の銅 (Cu) 及び銀 (Ag) を添加してなる熱ルミネッセンス材料。

## 3、発明の詳細な説明

本発明は熱ルミネッセンス材料に関し、熱ルミネッセンス発光スペクトルが近紫外～緑色領域 (300~600nm) にあり、かつ放射線感度の良好な熱ルミネッセンス材料を提供するものである。

熱ルミネッセンス線量計 (TLD) は人体等の生体組織の受けた放射線吸収量を測定するための装置であり、このTLDに使用する熱ルミネッセンス材料 (TLD蛍光体) としては、その実効原子番号  $\overline{Z}_E$  が生体のそれ ( $\overline{Z}_E = 7.4$ ) に近いものが望まれる。 $\overline{Z}_E$  が生体に最も近い物質としては  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\overline{Z}_E = 7.26$ ) があり、この物質をベースとしたTLD蛍光体として  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Mn}$  及び  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Ag}$  が知られている。しかし、この両者の熱ルミネッセンスの発光は近紫外～緑色領域 (300~600nm) になく、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Mn}$  では約 800nm で、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Ag}$  では約

290m $\mu$ であり、一般の光電子増倍管の分光感度曲線のピーク(300~500m $\mu$ )よりずれており、受光上の損失があった。また、これら両者の放射線感度は50mR以上であり、低線量測定という点からは感度不足であった。

本発明は、このような欠点を改良した新しいTLD蛍光体を提供するものである。

本発明の特徴は、酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)と酸化ほう素(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)からなる母材料Li<sub>2</sub>O $\cdot$ (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(2<x $\leq$ 3)に活性化剤として少なくとも銅(Cu)を添加する点にある。

これらの蛍光体を用い、放射線量を測定する方法を次に述べる。これらの蛍光体を粉末のまま、又は、耐熱性樹脂あるいはガラスによりフィルム状あるいはガラスアンプル状等に成型した素子を用い、これに放射線を照射して後、適当な方法により、約350℃にまで加熱する。加熱するに従って、蛍光体は熱ルミネッセンスを発するが、これを光電子増倍管により受光し、その積算光電流を読み取る。この蛍光体の熱ルミネッセンス発光量は、後

残り、Li<sub>2</sub>O $\cdot$ 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に比べB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の過剰な試料が得られる。

#### [実施例1]

Li<sub>2</sub>O $\cdot$ 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末5gとB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末1gとCuOをCuについて0.1wt%になる量を白金ルツボ中で上述の方法で熔融、再結晶を行う。このときのグロー曲線を第1図に示すが、120℃と210℃にピークがある。Cu濃度を0.002wt%、0.05wt%、0.2wt%、1.0wt%とした場合を同図に示す。いずれも210℃のピークは低くなるが、線量計としては十分に使用し得るものである。これらの熱ルミネッセンススペクトルを第2図(A)に示す。主たる発光は、368m $\mu$ であり、光電子増倍管の分光感度特性に合致するものである。

#### [実施例2]

Li<sub>2</sub>O $\cdot$ 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末5gとCuOをCuについて0.02wt%になる量とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末をそれぞれ0.01g、0.1g、1g、2gを添加し、実施例1と同様にし得られた結晶のグロー曲線を第3図に示す。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を1g添加すると210℃の感度が高くなっている。

述するように(第8図)被曝放射量によく比例するため、比例関係から線量を知ることができる。加熱する際に発する熱ルミネッセンス強度を時間又は温度に対してプロットした曲線をグロー曲線と呼称する。このグロー曲線はTLD蛍光体の特性をよく表現するものであり、グロー曲線の高さからは感度が知られる。

次に、本発明にかかるTLD蛍光体の製造方法を説明する。

ほう酸リチウム原料Li<sub>2</sub>O $\cdot$ 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と無水ほう酸B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>あるいはほう酸H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>の少量と銅及び銀の金属粉末あるいは酸化物すなわちCuO、Ag<sub>2</sub>Oあるいは塩化物すなわちCuCl<sub>2</sub>、AgClの少量を白金ルツボもしくは磁製ルツボ中で高周波誘導加熱炉、電気炉等で熔融する。Li<sub>2</sub>O $\cdot$ 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の融点は917℃であり、熔融は950℃前後で5~100分間行う。これを室温まで急冷するとガラス状塊が得られる。ついで、850℃30分の熱処理を行うと試料は再結晶して失透する。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の融点は約450℃であり、熔融時に一部蒸発するが約50~70%程度が

他の添加量の場合、感度は少し低下するが、いずれも線量計として使用し得るものである。これらの熱ルミネッセンススペクトルを第2図(B)に示す。主たる発光は368m $\mu$ にあり、光電子増倍管の分光感度特性に合致するものである。これらの試料をX線回折及び化学分析により組成を解析したところ、全てLi<sub>2</sub>O $\cdot$ 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びLi<sub>2</sub>O $\cdot$ 4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合物結晶であり、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量によりLi<sub>2</sub>OとB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成は、モル比で、2<B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Li<sub>2</sub>O $\leq$ 3の範囲であった。

#### [実施例3]

Li<sub>2</sub>O $\cdot$ 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末5gとB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末1gとCuOをCuについて0.02wt%となる量とさらにAg<sub>2</sub>OをAgについてそれぞれ0.002wt%、0.02wt%、0.1wt%、1.2wt%になる量を添加して、実施例1と同様にし得られた結晶のグロー曲線を第4図に示す。Agを加えることによって185℃の感度が高くなっており、いずれも線量計として十分使用し得るものである。これらの熱ルミネッセンススペクトルを第5図(A)に示す。主たる発光は、36

440nm 及び 268nm にあり、これらはいずれも光電子増倍管の分光感度特性に合致するものである。

#### 〔実施例 4〕

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  粉末 5g と  $\text{B}_2\text{O}_3$  粉末 1g とこれに対して  $\text{Ag}_2\text{O}$  を  $\text{Ag}$  について 0.02wt% になる量とさらに  $\text{CuO}$  を  $\text{Cu}$  についてそれぞれ 0.002wt%, 0.02wt%, 0.2wt%, 1.0wt% になる量を添加して、実施例 1 と同様にして得られた結晶のグロー曲線を第 6 図に示す。Cu を 0.02wt% 添加すると感度が高くなっている。他の濃度の場合、感度は少し低下するが、いずれも十分線量計として使用し得るものである。これらの熱ルミネッセンススペクトルと第 6 図(B)に示す。主たる発光は 368nm にあり光電子増倍管の分光感度特性に合致するものである。

#### 〔実施例 5〕

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  粉末 5g と  $\text{CuO}$  を  $\text{Cu}$  について 0.02wt% になる量と  $\text{Ag}_2\text{O}$  を  $\text{Ag}$  について 0.02wt% になる量と  $\text{B}_2\text{O}_3$  粉末をそれぞれ、0.01g, 0.1g, 1g, 2g を添加し、実施例 1 と同様にして得られた結

特開昭54-47883(3)

晶のグロー曲線を第 7 図に示す。 $\text{B}_2\text{O}_3$  1g を添加すると 185℃ の感度が高くなっている。他の添加量の場合、感度は少し低下するが、いずれも線量計として使用し得るものである。

また、実施例 1 において、Cu 濃度を 0.1wt% とした TLD 蛍光体及び実施例 3 において、Cu 濃度及び Ag 濃度をそれぞれ 0.02wt% とした TLD 蛍光体の  $r$  線に対する応答の直線性を第 8 図に示している。直線応答範囲はそれぞれ 10mR から 300R までである。図には、従来より知られた  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Mn}$ ,  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Ag}$  の直線性についても併記しているが、当該蛍光体はこれらに対して、約 2~4 倍の感度を有している。

本発明にかかる TLD 蛍光体により熱ルミネッセンス発光スペクトルとして、368nm にピークを有するものを得ることができ、一般の光電子増倍管の最適受光感度域であるところの 300nm~500nm の波長範囲に入れることができた。

また、放射線感度として、従来の  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Mn}$  の 4 倍以上、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Ag}$  の 2 倍以上の

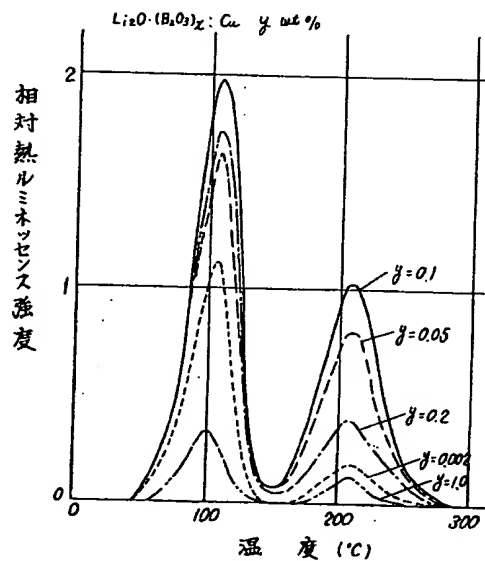
のを得ることができ、放射線検出感度限界として、10mR を達成することができた。これは従来より知られたフィルムバッジの感度限界も陵駕するものであり、放射線個人被曝管理等の応用に十分に適用できるものである。

#### 4、図面の簡単な説明

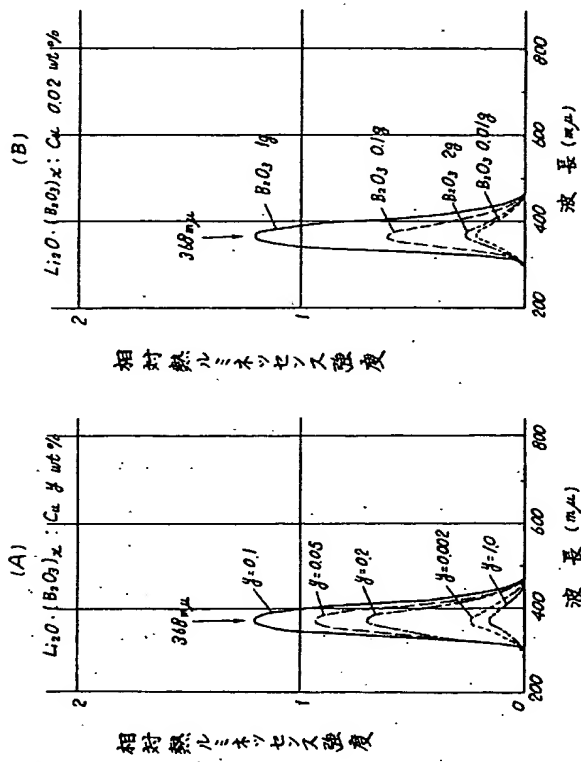
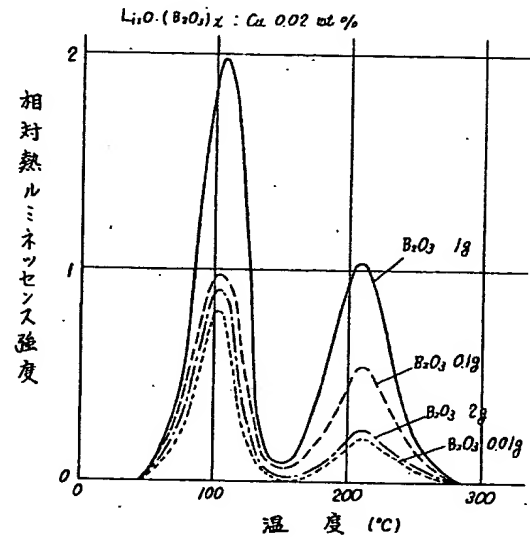
第 1 図は本発明の〔実施例 1〕の熱ルミネッセンス材料のグロー曲線図、第 2 図(A), (B)はそれぞれ本発明の〔実施例 1〕,〔実施例 2〕の熱ルミネッセンススペクトル図、第 3 図は本発明の〔実施例 2〕のグロー曲線図、第 4 図は本発明の〔実施例 3〕のグロー曲線図、第 5 図(A), (B)はそれぞれ本発明の〔実施例 3〕,〔実施例 4〕の熱ルミネッセンススペクトル図、第 6 図は本発明の〔実施例 4〕のグロー曲線図、第 7 図は本発明の〔実施例 5〕のグロー曲線図、第 8 図は本発明の熱ルミネッセンス材料の  $r$  線量に対する応答性を示す図である。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか 1 名

第 1 図

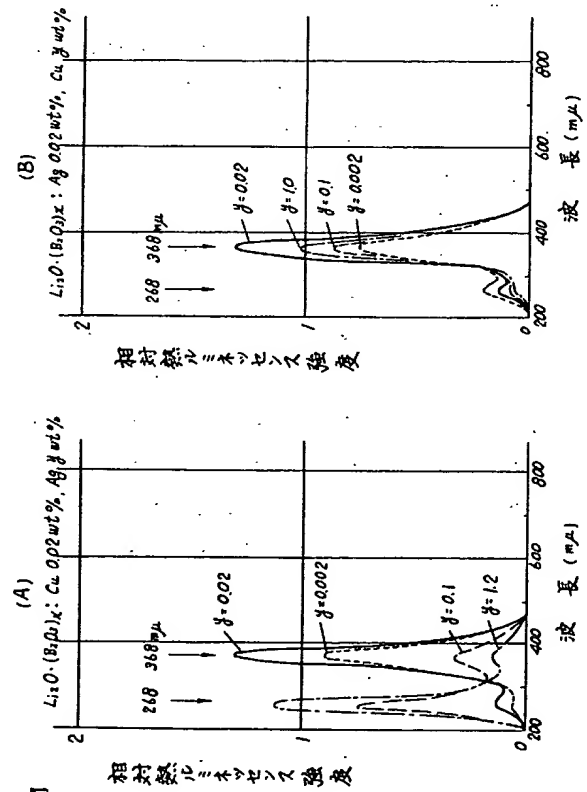
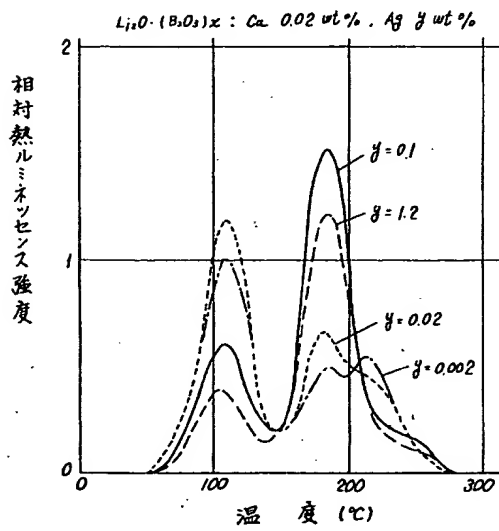


第 3 図



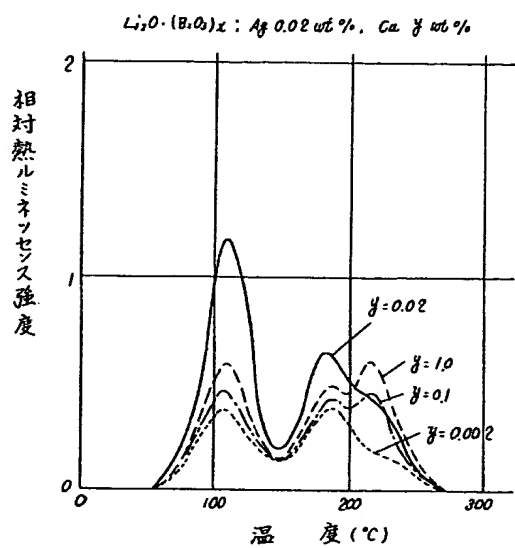
第 2 図

第 4 図

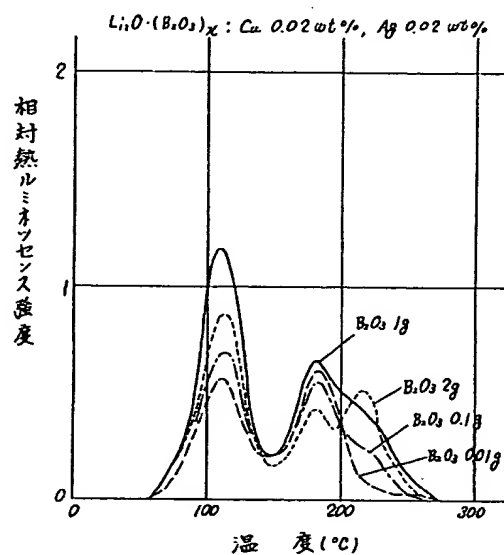


第 5 図

第 6 図



第 7 図



第 8 図

